

47

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/083555 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 25/45**, (74) Anwalt: **MERKLE, Gebhard**; Ter Meer, Steinmeister & Partner GbR, Mauerkircherstrasse 45, 81679 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01323

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. April 2002 (10.04.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 17 904.9 10. April 2001 (10.04.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG, GEMEINNÜTZIGE STIFTUNG** [DE/DE]; Helmholtzstrasse 8, 89081 Ulm (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BINARY, TERNARY AND QUATERNARY LITHIUM PHOSPHATES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: BINÄRE, TERNÄRE UND QUATERNÄRE LITHIUMPHOSPHATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to binary, ternary and quaternary lithium phosphates of general formula $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{M}^1\text{M}^2_z)\text{PO}_4$ wherein M^1 represents at least one element of the group comprising Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr and La; M^2 represents at least one element of the group comprising Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr and La; $x =$ between 0.5 and 1, $y =$ between 0 and 0.5, and $z =$ between 0 and 0.5, provided that $x + y + z = 1$, or $x = 0$, $y = 1$, and $z = 0$. Said lithium phosphates can be obtained according to a method whereby precursor compounds of elements Li, Fe, M^1 and/or M^2 are precipitated from aqueous solutions and the precipitation product is dried in an inert gas atmosphere or a reducing atmosphere at a temperature which is between room temperature and approximately 200 °C, and tempered at a temperature of between 300 °C and 1000 °C. The inventive lithium phosphates have a very high capacity when used as cathode material in lithium accumulators.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate der allgemeinen Formel $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{M}^1\text{M}^2_z)\text{PO}_4$ in der M^1 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe, M^2 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe, $x=0,5$ bis 1, $y=0$ bis 0,5, $z=0$ bis 0,5, mit der Massgabe bedeuten, dass $x + y + z = 1$ ist, oder $x = 0$, $y = 1$, $z = 0$ bedeuten, erhältlich durch ein Verfahren, bei dem Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M^1 und /oder M^2 aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden und dann das Fallungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200 °C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300 °C bis 1000 °C getempert wird. Die erfundungsgemäßen Lithiumphosphate zeigen eine sehr hohe Kapazität beim Einsatz als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren.

WO 02/083555 A2

Binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate, insbesondere Lithiumeisenphosphate, ein Verfahren zur ihrer Herstellung durch Ausfällung aus wässrigen Lösungen und ihre Verwendung als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren, insbesondere sekundären Lithiumbatterien.

15 Stand der Technik

Lithiumeisenphosphat de-insertiert Lithiumionen reversibel bei einem elektro-
chemischen Potential von etwa 3,5 V gegen Li/Li⁺. Die theoretische spezifi-
sche Kapazität beträgt 170 mAh/g. Allerdings ist die Kapazität der bekannten
Lithiumeisenphosphate bei Raumtemperatur gering und beträgt üblicherweise
nur 70 bis 100 mAh/g. Die reversible elektrochemische Exsorption von Lithiu-
mionen ist außer für Lithiumeisenphosphat bislang nur für Lithiumeisen-
manganphosphat-Mischkristalle und Lithiumkobaltphosphat beobachtet wor-
den. Lithiumeisen-manganphosphat-Mischkristalle zeigen dabei zwei Potenti-
alplateaus bei 3,5 V und bei 4 V gegen Li/Li⁺ und eine reversible spezifische
Kapazität von maximal 70 mAh/g. Lithiumkobaltphosphat zeigt ein flaches
Potentialplateau bei 4,8 V gegen Li/Li⁺ mit einer reversiblen Kapazität von
maximal 110 mAh/g.

Alle bislang beschriebenen Herstellungsverfahren für Lithiumeisenphosphat
und andere Phospho-Olivine sind als Festkörper-Verfahren anzusehen. Bei-
spielhaft kann hierzu verwiesen werden auf WO 97/40541, US 5.910.382 oder
WO 00/60680. Bei diesen Festkörperverfahren werden in der Regel pulveri-
sierte Ausgangsmaterialien meist durch Naß- oder Trockenmahlen vermengt,
bevor sie zu ihrer chemischen Umsetzung einer Wärmebehandlung unterzo-
gen werden. Das dabei in Form eines Sinterkuchens oder -granulates anfal-
lende Reaktionsprodukt muss anschließend meist gebrochen, gemahlen und

- 1 klassiert werden, um ein technisch weiterverarbeitbares Produkt zu erhalten.
Nachteile von Festkörperverfahren sind die für eine vollständige Umsetzung
oft notwendigen hohen Sintertemperaturen und langen Ofenzeiten, die zu
hohem Energieaufwand und niedrigen Durchsätzen führen. Weiterhin erhöhen
5 Mahlprozesse das Risiko des Einbringens von Verunreinigungen, die
insbesondere für elektrochemische Anwendungen kritisch sein können. Zu-
dem erfordern die in Mahlprozessen erhaltenen, breiten Teilchengrößevertrei-
lungen meist ein Klassieren des Produkts, was ebenfalls zu Materialverlusten
führt.

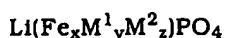
10

Aufgabe der Erfindung

- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Lithiumphosphate vorzuse-
hen, welche bei ihrer elektrochemischen Anwendung eine hohe spezifische
15 Kapazität, selbst bei Raumtemperatur, aufweisen. Ferner soll ein einfaches
und kostengünstiges Verfahren zu ihrer Herstellung vorgesehen werden.

Zusammenfassung der Erfindung

- 20 Die obige Aufgabe wird gelöst durch binäre, ternäre und quaternäre Lithi-
umphosphate gemäß Anspruch 1 sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung ge-
mäß Anspruch 4. Bevorzugte bzw. besonders zweckmäßige Ausgestaltungen
des Anmeldungsgegenstandes sind in den Unteransprüchen angegeben.
- 25 Gegenstand der Erfindung sind daher binäre, ternäre und quaternäre Lithi-
umphosphate der allgemeinen Formel



- in der M^1 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be,
30 Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe,
 M^2 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca,
Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe,
 $x=0,5$ bis 1,
 $y=0$ bis 0,5,
35 $z = 0$ bis 0,5, mit der Maßgabe bedeuten, daß $x + y + z = 1$ ist, oder
 $x = 0, y = 1, z = 0$ bedeuten,
erhältlich durch ein Verfahren, bei dem Vorläuferverbindungen der Elemente

1 Li, Fe, M¹ und/oder M² aus wäßrigen Lösungen ausgefällt werden und dann
das Fällungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis
5 1000°C getempert wird.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Lithiumphosphate, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M¹ und/oder M² aus wässrigen Lösungen ausfällt und dann das Fällungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C trocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis 1000°C tempert.
- 10 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäß Lithiumphosphate als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren, vorzugsweise sekundären (wiederaufladbaren) Lithiumbatterien.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäß Lithiumphosphate als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren, vorzugsweise sekundären (wiederaufladbaren) Lithiumbatterien.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

- 20 Gemäß der Erfindung hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt, neuartige Lithiumphosphate mit besonderer Oberflächenstruktur, geringer Teilchengröße sowie enger Teilchengrößenverteilung zu erhalten. Die erfindungsgemäßen Lithiumphosphate ergeben eine bei Raumtemperatur gemessene Kapazität beim Einsatz in Lithiumakkumulatoren von bis zu etwa 155 mAh/g, was über 90% des theoretischen Wertes von 170 mAh/g entspricht, wohingegen vergleichbare Lithiumphosphate, die durch herkömmliche Festkörerverfahren hergestellt werden, Kapazitäten von lediglich bis zu etwa 100 mAh/g aufweisen.
- 25 Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Phosphatmatrix der erfindungsgemäßen Lithiumphosphate homogen verteilte Kohlenstoffpartikel, was zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit, einer besseren Verarbeitbarkeit, beispielsweise durch Walzen, Extrusion mit geeigneten Begleitstoffen so wie zu einer Verringerung der Agglomeration der Teilchen führt.
- 30

1 Weiterhin besitzen die erfindungsgemäßen Lithiumphosphate vorzugsweise
eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als etwa 6 μm , vorzugsweise weniger als etwa 3 μm . Die nach dem PET-Verfahren gemessenen Oberflächen liegen üblicherweise bei etwa 2 m^2/g . Ferner sind die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Lithiumphosphate weitestgehend phasenrein, indem sie beispielsweise weniger als 2% Eisenphosphat enthalten.
5

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Lithiumphosphate erfolgt mittels einer an sich bekannten Naß-Fällungsreaktion in wäßrigem Medium. Als Ausgangsmaterialien eignen sich lösliche Lithiumsalze, Eisensalze und lösliche Salze der Elemente M¹ und M² sowie lösliche Phosphate des Lithiums oder Ammoniums.
10

Durch Einstellung und Einhaltung eines geeigneten pH-Wertes der wäßrigen Lösung während der Fällungsreaktion, durch geeignete Temperaturwahl, durch Viskositätsbeeinflussende Zusätze und durch Beeinflussung der Mischbedingungen können die Teilchenform und die Partikelgröße der Phosphate maßgeblich im Sinne gewünschter Materialeigenschaften beeinflußt werden. Durch Variation der Stöchiometrie der verwendeten Salze kann das Verhältnis der Elemente in den Phosphaten nahezu beliebig eingestellt werden. Durch zusätzlichen Einsatz von Lithiumhydroxid kann der pH-Wert des Reaktionsmediums in die gewünschte Richtung beeinflußt werden.
15
20

Erfindungsgemäß kann das Eisen in den Lithiumeisenphosphaten auch ersetzt werden durch mindestens eines der Elemente Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La.
25

Die bei der erfindungsgemäßen Fällungsreaktion erhaltenen Vorläufermaterialien werden zunächst auf einen Feuchtigkeitsgehalt von vorzugsweise < 5 % getrocknet und dann bei einer Temperatur von 300°C bis 30 1000°C getempert, wobei das Tempern bei deutlich milderer Bedingungen und vor allem während kürzerer Zeitdauer als bei vergleichbaren Festkörperreaktionen abläuft. Während des Trocknens und des Temperns bei hohen Temperaturen wird eine Inertgasatmosphäre, beispielsweise Stickstoff 35 oder Argon, angewandt, wobei es vorteilhaft ist, der Inertgasatmosphäre geringe Mengen von beispielsweise Wasserstoff als reduzierendem Gas zuzusetzen, um so eine reduzierende Atmosphäre vorzusehen.

1 Bei einer Variation des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es nicht notwendig,
das Fällungsprodukt zu isolieren und vor dem Tempern zu trocknen. Es ist
ebenso möglich, aus der das Fällungsprodukt enthaltenden Suspension den
Wasseranteil zu verdampfen und dann den Rückstand einer kontinuierlichen
5 Trocknungs- und Temperbehandlung unter Inertgasatmosphäre oder einer re-
duzierenden Atmosphäre zu unterziehen. Diese Behandlung besteht beispiels-
weise aus einer kontinuierlichen Aufheizphase von Raumtemperatur auf 600
bis 1000°C, vorzugsweise 600 bis 750°C, einer Haltephase bei dieser erhöhten
Temperatur sowie einer Abkühlphase auf Raumtemperatur.

10 Vorzugsweise wird die Fällung und/oder das Trocknen und Tempern in Ge-
genwart von Additiven, vorzugsweise organischen Verbindungen durchgeführt,
die sich unter Trocknungs- oder Temperbedingungen zu Stoffen umwandeln,
welche die Verarbeitungs- und elektrischen Materialeigenschaften der Lithi-
umphosphate verbessern. Insbesondere werden hierbei solche Additive einge-
setzt, welche nach dem Trocknen und Tempern zu homogen verteilten Kohlen-
stoffpartikeln in der Phosphatmatrix führen. Beispiele geeigneter Additive
15 sind Polyalkylenglykole, wie Polyethylenglykole, Stärke oder Stärkederivate,
Zucker oder Zuckerderivate, wie beispielsweise Lactose, Mono- oder Polycar-
bonsäuren oder deren Derivate, insbesondere Polyhydroxycarbonsäuren, wie
20 Citronensäure. Bevorzugte Additive zeichnen sich dadurch aus, daß sie unter
den angewandten Temperbedingungen zusätzlich zu ihrer Eigenschaft als Ma-
terialverbesserer auch als intrinsische Reduktionsmittel wirken (siehe nach-
folgendes Beispiel 4).

25

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm des in Beispiel 1 hergestellten
Lithiumeisenphosphats.

30

Figuren 2 bis 5 zeigen die Ergebnisse der Teilchengrößenanalysen der in den
Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Lithiumeisenphosphate.

35

Figur 6 zeigt das Zyklenverhalten beim Laden und Entladen des in Beispiel 4
erhaltenen Lithiumeisenphosphats, wenn dieses als Kathodenmaterial in ei-
nem Lithiumakkumulator eingesetzt wird.

- 1 Figur 7 zeigt die Lade-Entladekurve zum ersten Zyklus des Messung für Fi-
gur 6.

Beispiele

5

Beispiel 1

Herstellung von LiFePO₄

- 10 Aus 0,52 mol (54,26 g) Lithiumdihydrogenphosphat, und 0,4 mol (111,21 g) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, jeweils gelöst in 400 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser, wird unter Rühren unter Inertgas eine homogen disperse Mischung hergestellt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine zuvor anaerobierte, wässrige Lösung von 0,85 mol
15 (35,70 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat, gelöst in 200 ml demineralisiertem Wasser, über einen Zeitraum von 15 Minuten zugetropft. Unter strengem Sauerstoffausschluß erhält man eine weiße, leicht sedimentierende Suspension.
- 20 Die Suspension wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert und mit insgesamt 500 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen.

Der Precursor, erhalten als weißer Filterkuchen, besteht aus Lithium-o-phosphat und Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ -Hydrat) und wird zunächst unter Stickstoff
25 bei 150 °C getrocknet.

Die homogene Phosphatmischung wird zur Umwandlung in die Triphylinphase im Stickstoffstrom ausgehend von Raumtemperatur und beginnend mit einer Aufheizrate von 2 K/min zunächst auf 650 °C für 12 h und anschließend mit
30 gleicher Heizrate auf eine Endtemperatur von 675 °C erhitzt. Diese wird für weitere 12 h beibehalten.

Figur 1 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm des hierbei erhaltenen Lithium-eisenphosphats. Zum Vergleich sind ebenfalls die Diagramme von reinem Triphylit (LiFePO_4) sowie von reinem Lithiumphosphat (Li_3PO_4) unterlegt. Es zeigt sich, daß das erfindungsgemäße Lithium-eisenphosphat nahezu phasen-rein ist.

- 1 Die Teilchengrößenanalyse des erhaltenen Lithiumeisenphosphats ist in Figur
2 gezeigt. Die Teilchengrößenmessung erfolgte mittels einer Lichtstreuungs-
methode unter Verwendung einer handelsüblichen Vorrichtung (Malvern In-
struments SBOD). Die durchschnittliche Teilchengröße ergibt sich mit
5 $2,25 \mu\text{m}$ bei einer engen Teilchengrößenverteilung.

Beispiel 2

Herstellung von $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4$

- 10 Aus 0,13 mol (13,57 g) Lithiumdihydrogenphosphat, gelöst in 100 ml demineralisiertem Wasser, und einer Lösung von 0,098 mol (27,25 g) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und 0,002 mol (0,34 g) Mangansulfat-Monohydrat in 100 ml demineralisiertem Wasser wird unter Rühren und einer Schutzgasatmosphäre
15 eine homogene Mischung hergestellt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine zuvor anaerobisierte, wässrige Lösung von 0,212 mol (8,94 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat, gelöst in 50 ml demineralisiertem Wasser, über einen Zeitraum von 4 Minuten zugetropft.
- 20 Die weiße Suspension wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert und mit insgesamt 150 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen.

Der weiße Filterkuchen wird unter Stickstoffatmosphäre bei 130 °C getrocknet.

- 25 Die so erhaltene Phosphatmischung wird zur Umwandlung in die Triphylinphase unter Stickstoff, dem als reduzierendes Agens 1 Vol-% Wasserstoff zugemischt wird, bei Raumtemperatur beginnend mit einer Aufheizrate von 3 K/min auf eine Endtemperatur von 675 °C erhitzt. Die
30 Endtemperatur wird für 12 h gehalten. Während der ganzen Temperung wird die Wasserstoff/Stickstoffzufuhr beibehalten.

Die Teilchengrößenanalyse des erhaltenen Lithiumeisen-manganphosphats ist in Figur 3 gezeigt. Bei sehr enger Teilchengrößenverteilung ergibt sich eine
35 mittlere Teilchengröße von $2,63 \mu\text{m}$.

1 Beispiel 3Herstellung von LiFePO₄ unter Zuhilfenahme von Additiven

5 Aus 0,065 mol (6,78 g) Lithiumdihydrogenphosphat, gelöst in 50 ml einer anaerobisierten 20 %igen wässrigen Polyethylenglycol-20000-Lösung und einer ebenso anaerobisierten Lösung aus 0,05 mol (13,90 g) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat in 60 ml 20 %iger wässriger Polyethylenglycol-20000-Lösung wird unter Rühren eine homogene Mischung hergestellt. Zu dieser Mischung
10 wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine zuvor anaerobisierte, wässrige Lösung von 0,106 mol (4,47 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat, gelöst in 25 ml demineralisiertem Wasser, über einen Zeitraum von 3 Minuten zugetropft. Die entstehende stabile, weiße Suspension wird durch Zugabe von 500 ml anaerobisiertem Ethanol (99,6 %ig) gebrochen. Danach wird das Sediment
15 unter Stickstoffatmosphäre zentrifugiert (3000 upm) und der Bodenkörper mit insgesamt 200 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen und danach unter Stickstoff bei 150 °C getrocknet.

20 Die so erhaltene Phosphatmischung wird zur Umwandlung in die Triphylinphase unter Stickstoff, dem als reduzierendes Agens 10 Vol-% Wasserstoff zugemischt sind, bei Raumtemperatur beginnend mit einer Aufheizrate von 3 K/min auf eine Endtemperatur von 675 °C erhitzt. Die Endtemperatur wird für 12 h gehalten. Während der ganzen Temperung wird die Wasserstoff/Stickstoffzufuhr beibehalten.

25 Die Teilchengrößenanalyse des erhaltenen Lithiumeisenphosphats ist in Figur 4 gezeigt. Bei sehr enger Teilchengrößenverteilung ergibt sich eine mittlere Teilchengröße von 2,19 µm.

30 Beispiel 4Herstellung von LiFePO₄ – kohlehaltig, durch Imprägnierung mit Lactose

35 Aus 0,13 mol (13,57 g) Lithiumdihydrogenphosphat und 0,1 mol (27,80 g) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat wird unter Rühren in 200 ml demineralisiertem Wasser (wie in Beispiel 1) eine homogene Mischung hergestellt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine zuvor anaerobisierte,

1 wässrige Lösung von 0,212 mol (8,94 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat, gelöst
in 50 ml demineralisiertem Wasser, über einen Zeitraum von 4 Minuten
zugetropft. Man erhält unter strengem Sauerstoffausschluß eine weiße, leicht
sedimentierende Suspension.

5

Die Suspension wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert und mit insgesamt
100 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen.

Aus dem weißen Filterkuchen wird unter Zusatz von 20 g einer 10 %igen
10 Lactoselösung ein homogener, dickflüssiger Schlicker hergestellt. Nach dieser
Imprägnierung wird die Mischung unter Stickstoff bei 150 °C getrocknet.

Diese homogene Phosphat-Lactose-Mischung wird zur Umwandlung in die
Triphylinphase in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur beginnend mit
15 einer Aufheizrate von 3 K/min auf eine Endtemperatur von 725 °C erhitzt. Die
Endtemperatur wird für 12 h gehalten. Während der ganzen Temperung wird
die Stickstoffzufuhr beibehalten.

Die Teilchengrößenanalyse des erhaltenen Lithiumeisenphosphats ist in Figur
20 5 gezeigt. Hierbei ergibt sich bei sehr enger Teilchengrößenverteilung eine
mittlere Teilchengröße von 2,70 μm .

Das erhaltene Lithiumeisenphosphat wurde als Kathodenmaterial in einem
Lithiumakkumulator verwendet. Figur 6 zeigt die Abhängigkeit der spezifi-
25 schen Kapazität bei wiederholtem Laden und Entladen der Batterie. Die galva-
nostatische elektrochemische Messung erfolgte hierbei in einer mit Flüssige-
lektrolyt (LP30 von der Firma Merck) gefüllten Glaszelle in 3-Elektroden-An-
ordnung mit Gegen- und Referenzelektroden aus Lithiummetall. Die Strom-
stärke betrug konstant $\pm 0,26$ mA, was einer flächenbezogenen Stromdichte
30 von $0,26 \text{ mA/cm}^2$ bzw. einer theoretischen Lade-/Entlade-Rate von Kapazi-
tät (C)/20 h entspricht. Die Potentialgrenzen waren 2,9 V und 4,0 V gegen Li/
Li⁺. Wie zu sehen ist, treten nach 40 Zyklen keinerlei Zyklenverluste auf, so
daß die Reversibilität des erfindungsgemäßen Lithiumeisenphosphats vorzüg-
lich ist.

35

Schließlich zeigt Figur 7 die Lade-Entladekurve zum ersten Zyklus bei der für
Figur 6 beschriebenen Messung.

1 Beispiel 5Herstellung von LiFePO₄ – kohlehaltig durch Imprägnierung mit Lithiumcitrat

5 100ml einer Lösung von 0,05 mol (19,61 g) Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat, gelöst in demineralisiertem anaerobisiertem Wasser, werden unter Röhren binnen 1 min zu 100ml einer Lösung von 0,25 mol (33,04 g) Diammoniumhydrogenphosphat in anaerobisiertem Wasser geschüttet. Unter strengem Sauerstoffausschluß erhält man nach 5 min Röhren eine weiße, 10 schnell sedimentierende Suspension. Die Suspension wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert, mit anaerobisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen und bei 75° C getrocknet. Das getrocknete Fällungsprodukt besteht ausschließlich aus sphärischen Pulverpartikeln (Durchmesser < 5 µm) der Phase Ammoniumeisen(II)-phosphat-Monohydrat.

15 Zur weiteren Umsetzung zum Lithiumeisenphosphat werden 0,025 mol (4,67 g) des gefällten Ammoniumeisen(II)-phosphat-Monohydrats zu 5ml einer mit Citronensäure neutral gestellten Lösung von 0,00875 mol (2,47 g) Tri-Lithiumcitrat-Tetrahydraz in anaerobisiertem, demineralisiertem Wasser gegeben 20 und zu einer homogenen, dünnflüssigen Suspension verrührt. Unter Röhren wird die Suspension vorsichtig ohne Sieden erhitzt und der Wasseranteil verdampft, bis die Suspension Fäden zieht und beim Abkühlen zu einer karamellartig zähen Masse erstarrt. Diese Masse wird anschließend einer Trocknungs- und Temperbehandlung in Stickstoffatmosphäre unterzogen. 25 Diese Behandlung besteht aus einer sechsstündigen Aufheizphase von Raumtemperatur auf 675° C, aus einer Haltephase von 12 h bei 675° C und aus einem sechsstündigen Abkühlschritt. Der erhaltene poröse, harte Sinterkuchen wird im Achatmörser gebrochen und gemahlen, bis ein glattes, fließfähiges schwarzes Pulver erhalten wird. Das Temperprodukt besteht aus 30 LiFePO₄ (Triphylin) und geringfügigen Beimengungen (< 3 %) von Lithiumphosphat (Li₃PO₄) und Eisenphosphid (FeP). Dieses Produkt enthält ungefähr 10 Gew.-% amorphen Kohlenstoff.

Beispiel 6

35

Herstellung von LiFePO₄ – über Imprägnierung mit Lithiumacetat

1 0,025 mol (4,67 g) des gefällten Ammoniumeisen(II)-phosphat-Monohydrat
aus Beispiel 5 werden zu 2 ml einer mit Citronensäure neutral gestellten
Lösung von 0,0265 mol (2,68 g) Lithiumacetat-Dihydrat in anaerobisiertem,
demineralisiertem Wasser gegeben und zu einer homogenen Suspension
5 verröhrt. Unter Rühren wird die Suspension vorsichtig ohne Sieden erhitzt
und der Wasseranteil verdampft, bis die Suspension beim Abkühlen zu einer
krümeligen, hellgrünen Masse erstarrt. Diese Masse wird anschließend einer
Trocknungs- und Temperbehandlung in Stickstoffatmosphäre unterzogen.
Diese besteht aus einer sechsstündigen Aufheizphase von Raumtemperatur
10 auf 675° C, aus einer Haltephase von 12 h bei 675° C und aus einem
sechsstündigen Abkühlschritt. Das erhaltene Granulat wird im Achatmörser
gemahlen, bis ein hellgraues Pulver erhalten wird. Das Temperprodukt
besteht aus LiFePO₄ (Triphylin) und Beimengungen von Lithiumphosphat
(Li₃PO₄), Magnetit (Fe₃O₄) und Wüstit (FeO). Diese Produkt enthält keinen
15 Kohlenstoff.

20

25

30

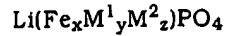
35

1

Patentansprüche

1. Binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate der allgemeinen Formel

5



in der M^1 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe,

M^2 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca,

10 Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe,

$x=0,5$ bis 1.

$y=0$ bis 0,5.

$z = 0$ bis 0,5, mit der Maßgabe bedeuten, daß $x + y + z = 1$ ist, oder

$x = 0, y = 1, z = 0$ bedeuten.

15 erhältlich durch ein Verfahren, bei dem Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M^1 und/oder M^2 aus wäßrigen Lösungen ausgefällt werden und dann das Fällungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis 20 1000°C getempert wird.

2. Lithiumphosphate nach Anspruch 1, wobei die Phosphatmatrix weiterhin homogen verteilte Kohlenstoffpartikel enthält.

25 3. Lithiumphosphate nach Anspruch 1 und/oder 2, welche eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als etwa 6 μm , vorzugsweise weniger als etwa 3 μm , aufweisen.

30 4. Verfahren zur Herstellung der Lithiumphosphate nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M^1 und/oder M^2 aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden und dann das Fällungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis 35 1000°C getempert wird.

- 1 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung und/oder das Trocknen und Temperiern in Gegenwart von Additiven, vorzugsweise organischen Verbindungen durchgeführt wird, die sich unter Trocknungs- oder Temperbedingungen zu Stoffen umwandeln, welche die Verarbeitungs- und elektrischen Materialeigenschaften der Lithiumphosphate verbessern.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß solche Additive eingesetzt werden, welche nach dem Trocknen und Temperiern zu homogen verteilten Kohlenstoffpartikeln in der Phosphatmatrix führen.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Additive Polyalkylenglykole, Stärke oder Stärkederivate, Zucker oder Zuckederivate, Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Derivate eingesetzt werden.
- 15 8. Verwendung der Lithiumphosphate nach den Ansprüchen 1 bis 3 oder der nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 4 bis 7 erhaltenen Lithiumphosphate als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren, vorzugsweise sekundären Lithiumbatterien.
- 20

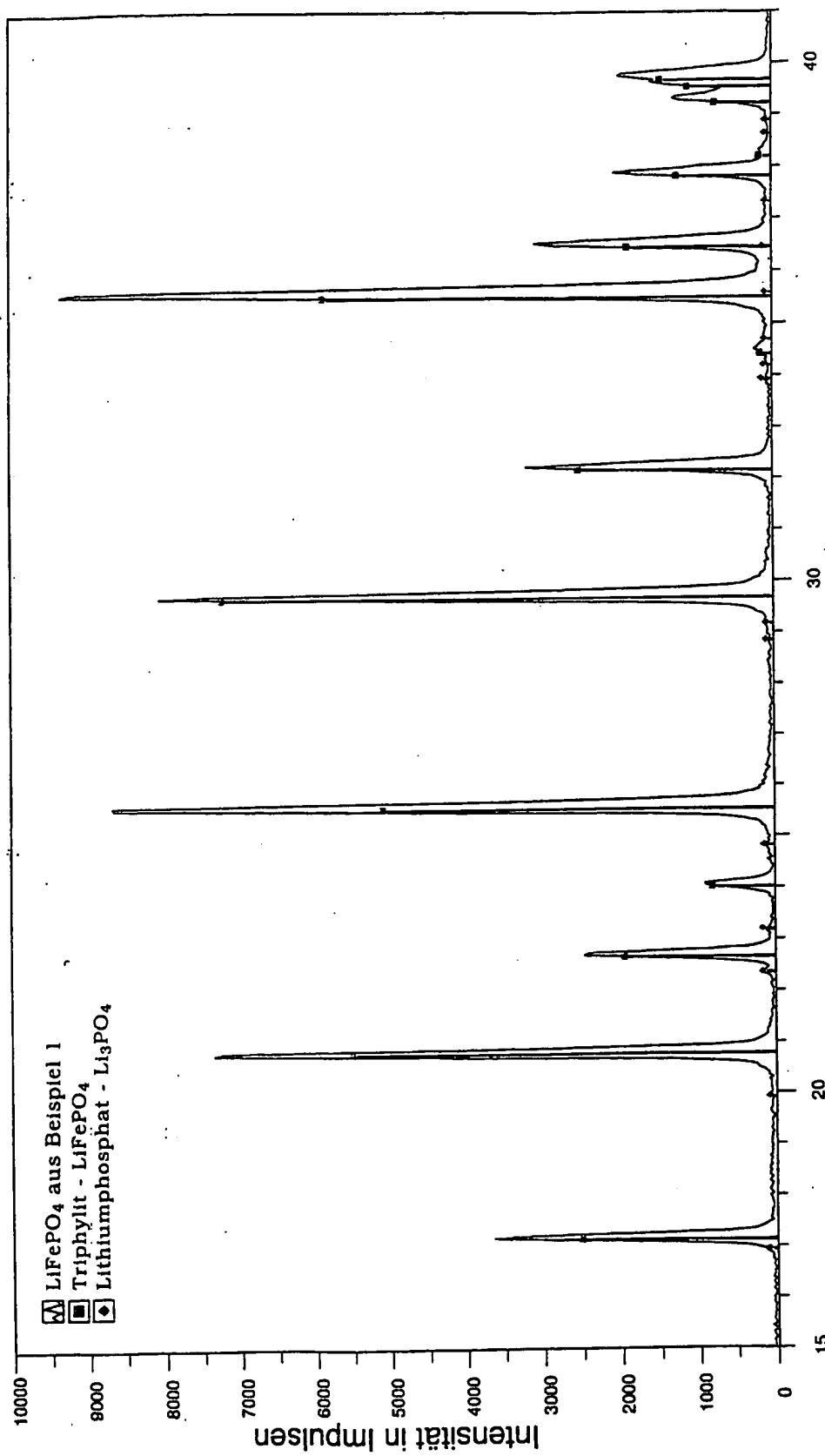
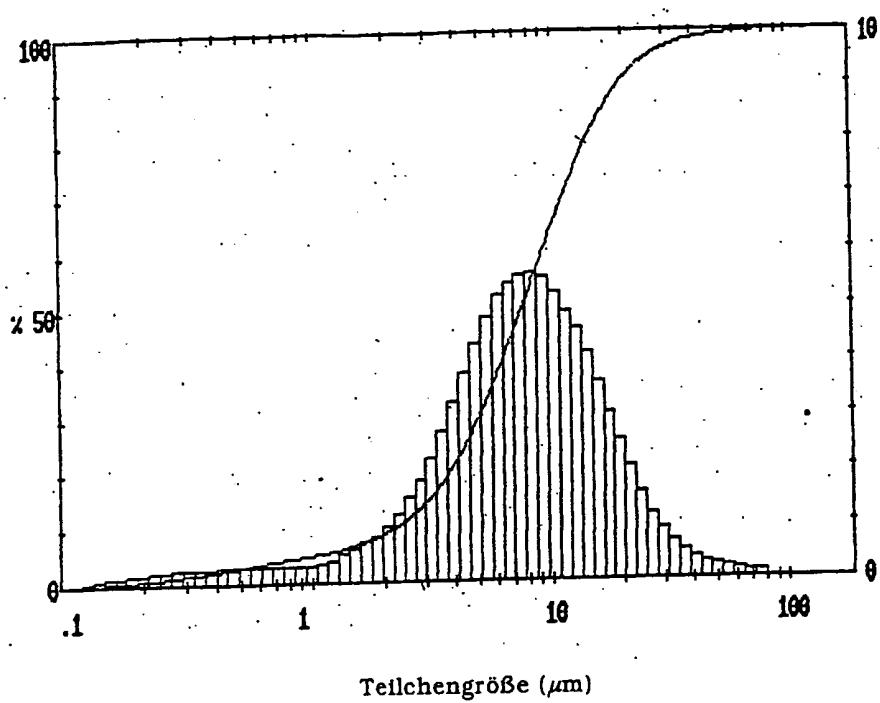
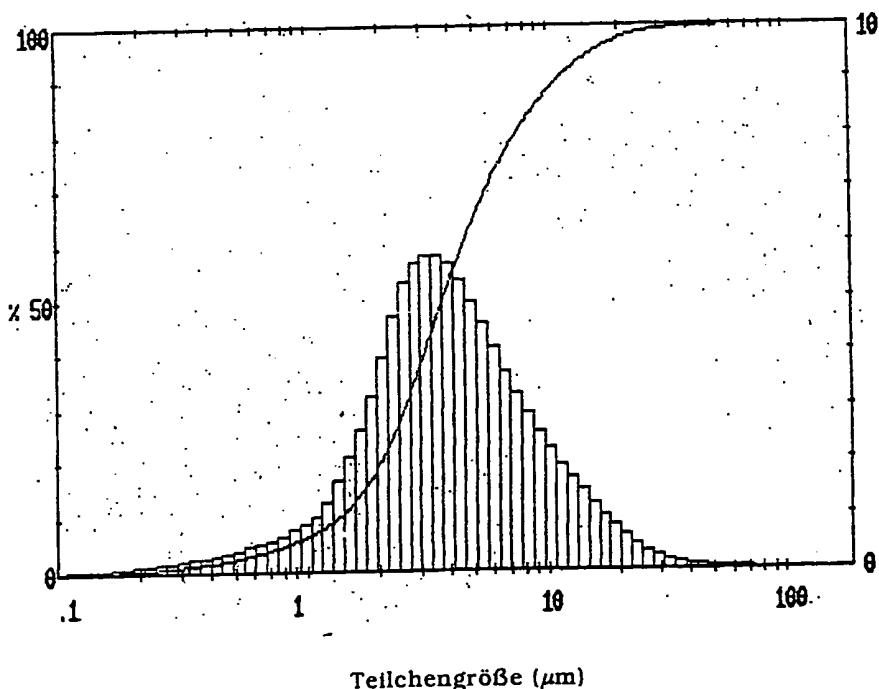
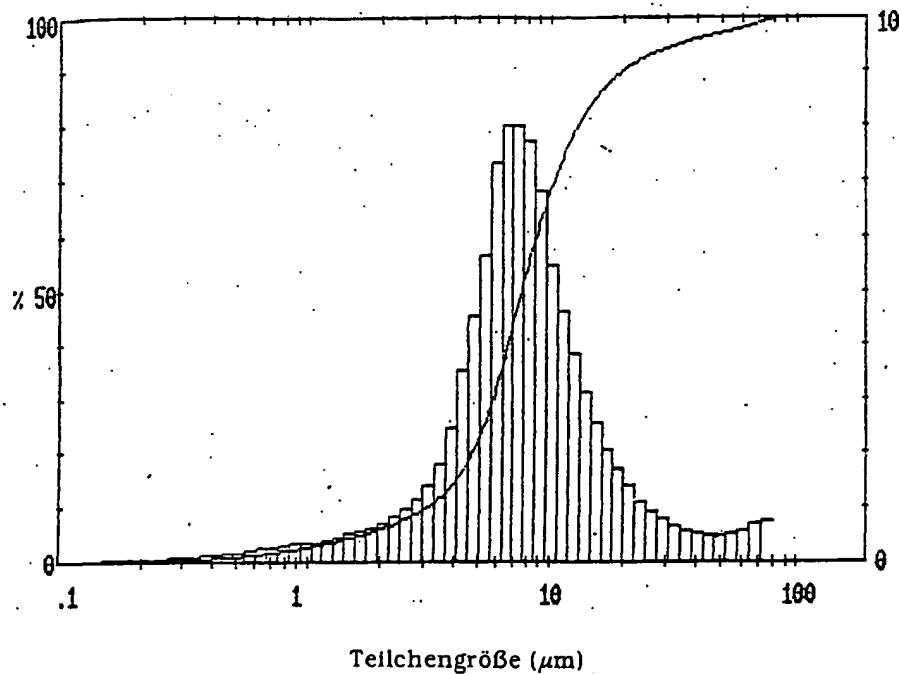
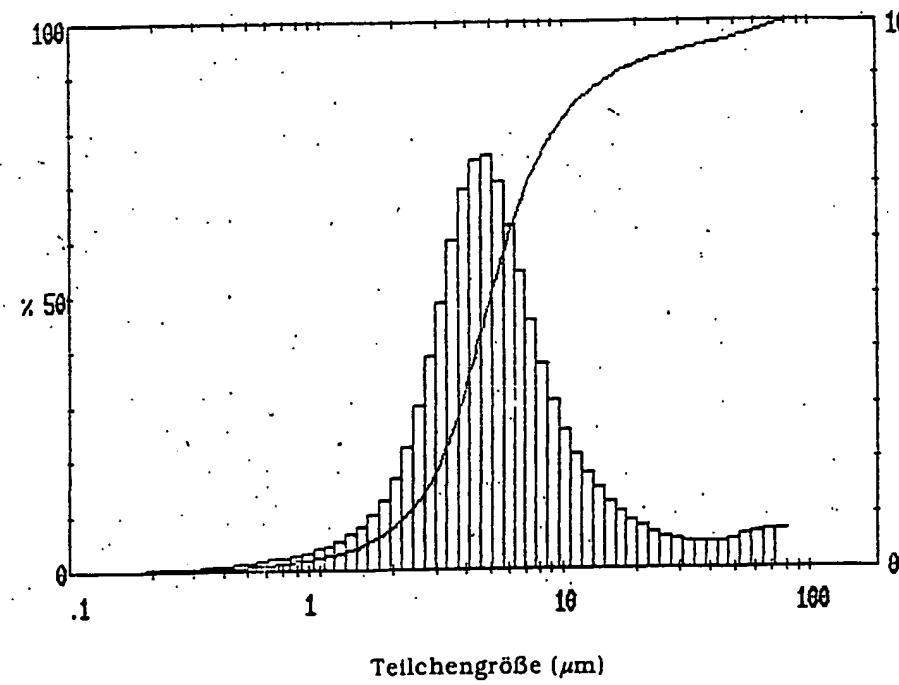


Fig 1

Beugungswinkel 2 theta

**Fig 2****Fig 3**

**Fig 4****Fig 5**

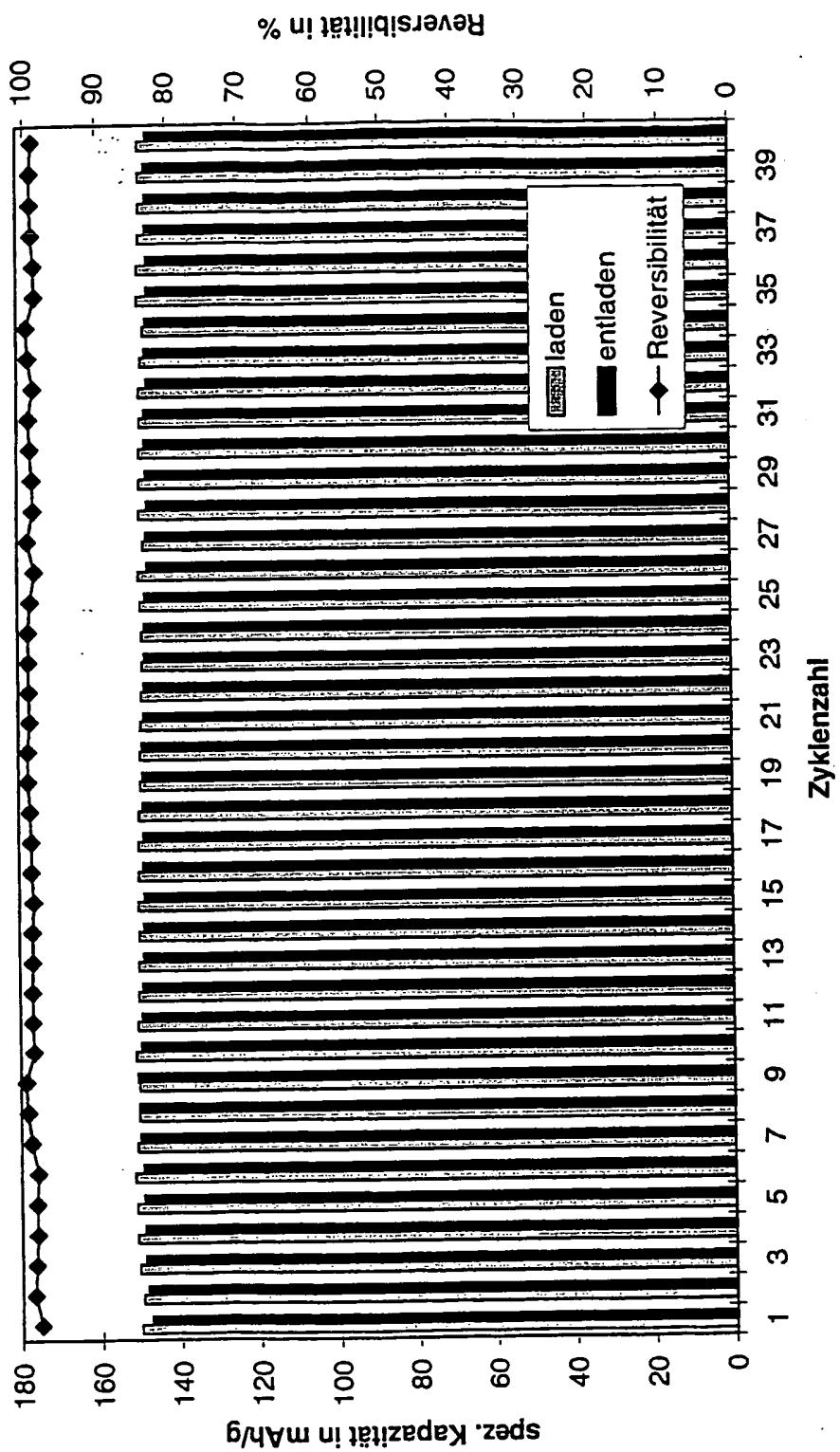
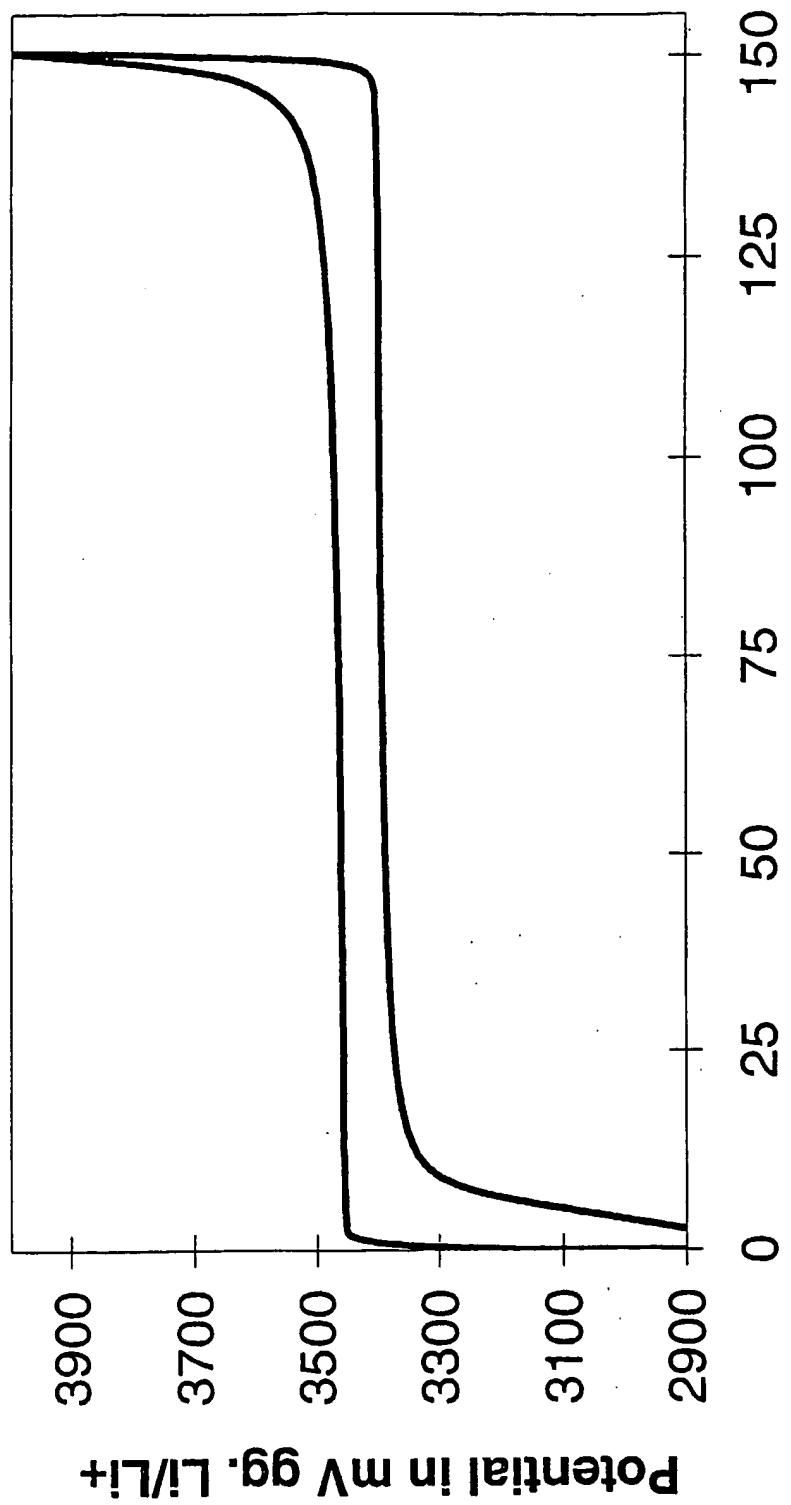


Fig 6



spezifische Kapazität in mAh/g

Fig 7

THIS PAGE BLANK (USPTO)